Aula 2

TABELA PERIÓDICA E PROPRIEDADES ATÔMICAS

META

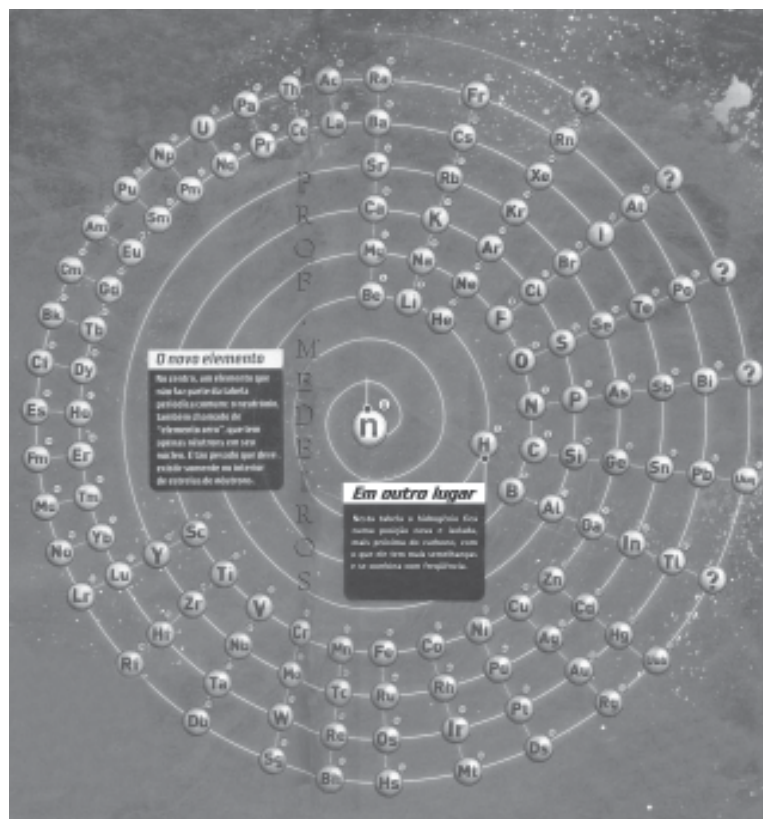
Correlacionar às propriedades periódicas com a distribuição dos elementos na tabela periódica.

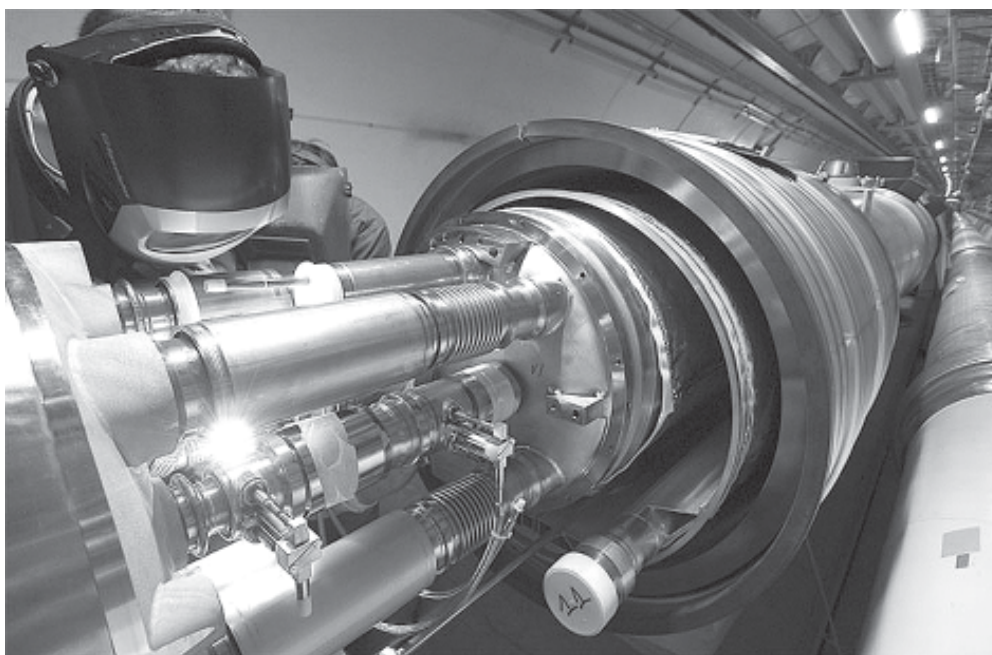
OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
classificar os elementos pela configuração eletrônica e
correlacionar às propriedades periódicas com a distribuição dos elementos.

PRÉ-REQUISITOS

Distribuição eletrônica dos elementos e
conceitos de mecânica quântica aplicados aos números quânticos.

Tabela periódica (Fonte:http://api.ning.com).

INTRODUÇÃO

Existe mais de cem elementos e, à primeira vista, a idéia de ter de aprender suas propriedades pode parecer impossível. A tarefa se torna mais fácil, e mais interessante devido a uma das mais importantes descobertas da história da química. Os químicos descobriram que, ao serem listados na ordem crescente do número atômico e arranjados em linhas contendo um certo número deles, os elementos formam *famílias* ou *grupos* cujas propriedades têm tendências regulares. O arranjo dos elementos que mostra as relações entre famílias é chamado de Tabela Periódica.A organização da tabela periódica é uma conseqüência direta das variações periódicas na estrutura eletrônica dos átomos. Inicialmente, consideraremos os átomos hidrogenóides (tais como H, He^{+}, C^{5+}), os quais possuem somente um elétron e assim estão livres de efeitos como repulsão elétron-elétron. Em seguida, consideraremos os átomos multieletrônicos, que são átomos com mais de um elétron.

Experiência atômica (Fonte: http://www.interactions.org).

A CLASSIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS

Vamos relembrar um pouco a organização dos elementos na tabela periódica.

As colunas verticais da tabela periódica são chamados de grupos. Esses grupos identificam as principais famílias dos elementos. As colunas mais altas (Grupos 1,2 e 13 até 18) são chamados de elementos do grupo principal da tabela (Figura 1), e englobam os grupos também conhecidos como blocos *s* e *p*. Os elementos típicos fazem parte dos três períodos dos elementos do grupo principal.

As linhas horizontais são chamadas de períodos e são numeradas de cima para baixo. As quatro regiões retangulares da tabela são chamadas de blocos *s*, *p*, *d* e *f*. Os membros do bloco *d*, com a exceção dos elementos do grupo 12 (o grupo do zinco) são chamados de metais de transição. Como veremos, esses elementos têm caráter de transição entre os metais do bloco *s*, que reagem vigorosamente, e os metais menos reativos do lado esquerdo do bloco *p*. Os membros do bloco *f*, que aparecem na parte inferior da tabela principal, são os *metais de transição internos*. A linha superior desse bloco, começando pelo lantânio (elemento 57), do período 6, inclui os *lantanídeos,* e a linha inferior, começando pelo actínio (elemento 89), do período 7, são os *actinídeos*.

No topo da tabela periódica, isolado, temos o hidrogênio. Algumas tabelas colocam o hidrogênio no Grupo 1; outras, no Grupo 17 e, outros, ainda, em ambos os grupos. Nós vamos tratá-lo como um elemento muito especial e não o colocaremos em nenhum grupo.

O sistema de numeração dos grupos ainda está em discussão. Muitas vezes, vemos tanto a numeração tradicional dos grupos principais (com numeral romano de I a VIII) quando a atual, recomendada pela IUPAC, na qual os grupos dos blocos *s*, *p* e *d* são numerados de 1 a 18. Os grupos do bloco *f* não são numerados porque há pouca similaridade entre os lantanídeos e os correspondentes actinídeos no período abaixo.

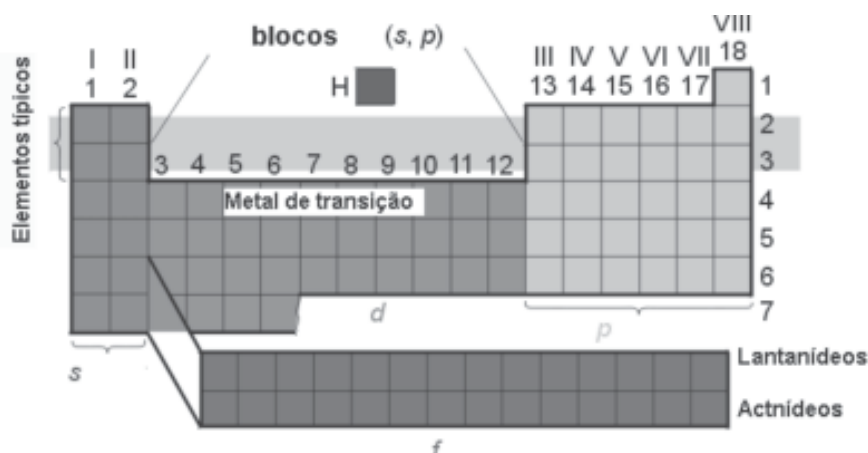



Figura 1: Estrutura da tabela periódica, com os nomes de alguns blocos e grupos. Algumas versões da tabela usam notações diferentes para os grupos, como nos Grupos III a VIII, mostrados aqui. Nós usaremos ambas as notações para os Grupos de 13 a 18 (Fonte: bibliografia 2).

Uma divisão ampla e útil dos elementos é classificá-los como **metais**, **não-metais** (ou ametais) e **metalóides** (ou semi-metais). Resumidamente, um metal conduz eletricidade, tem brilho, é maleável e dúctil; e um não-metal não conduz eletricidade e não é maleável nem dúctil. Um **metalóide** tem a aparência e algumas propriedades de um metal, mas comporta-se quimicamente como um não-metal. Uma substância maleável (da palavra latina para "martelo") pode ser martelada até transformar-se em folhas finas. Uma substância dúctil (da palavra latina para "alongamento") pode ser alongada em fios. As implicações químicas dessa classificação já devem ser conhecidas dos cursos elementares de química:

1. Elementos metálicos combinam-se com elementos não-metálicos formando compostos tipicamente duros, sólidos não voláteis (por exemplo, cloreto de sódio).
2. Os não-metais, quando combinados uns com os outros, formam frequentemente compostos moleculares voláteis (tais como tricloreto de fósforo).
3. Quando metais se combinam (ou simplesmente se misturam), produzem ligas que possuem a maioria das características físicas dos metais.

A tabela periódica é um sumário muito útil das propriedades dos elementos. Mesmo se nunca tivéssemos ouvido falar do ósmio (Os), poderíamos olhar a tabela periódica e ver que ele é um metal, porque fica à esquerda dos metalóides (todos os elementos do bloco *d* são metais). Semelhantemente, mesmo se os químicos não tivessem investigado as reações do radônio (Rn), que é um gás radioativo perigoso, poderíamos antecipar que ele se parece com os demais gases nobres, particularmente com o seu vizinho imediato do Grupo 18/VIII, o xenônio (Xe), e forma muitos poucos elementos. À medida que você trabalhar com este texto e encontrar um novo elemento, é uma boa idéia ir buscá-lo na tabela periódica, identificar seus vizinhos e tentar predizer suas propriedades.

PADRÃO DE PERIODICIDADE DOS ELEMENTOS

Mendeleev concentrou-se nas propriedades químicas dos elementos. Ao mesmo tempo, Lothar Meyer, na Alemanha, estava investigando as propriedades físicas e descobriu que valores similares repetiam-se periodicamente com o aumento na massa atômica. Um exemplo clássico é mostrado na Figura 2, na qual o volume molar do elemento (seu volume por mol de átomos) em sua forma normal é representado graficamente em função do número atômico.

Mendeleev evidenciou com grande êxito a utilidade da tabela periódica, predizendo corretamente as propriedades químicas gerais e o número de ligações de elementos desconhecidos correspondentes às lacunas

em sua tabela periódica original. O mesmo processo conclusivo das tendências periódicas é utilizado ainda por químicos inorgânicos para racionalizar as tendências nas propriedade físicas e químicas dos compostos e sugerir a síntese de compostos previamente desconhecidos. Por exemplo, reconhecendo que o carbono e o silício são da mesma família, a existência de alcenos ($R_2C{=}CR_2$) indica que o $R_2Si{=}SiR_2$ pode existir também. Compostos com duplas ligações silício-silício (disililalcenos) existem de fato, mas foi somente em 1981 que químicos inorgânicos tiveram êxito no isolamento de um composto estável desta família.

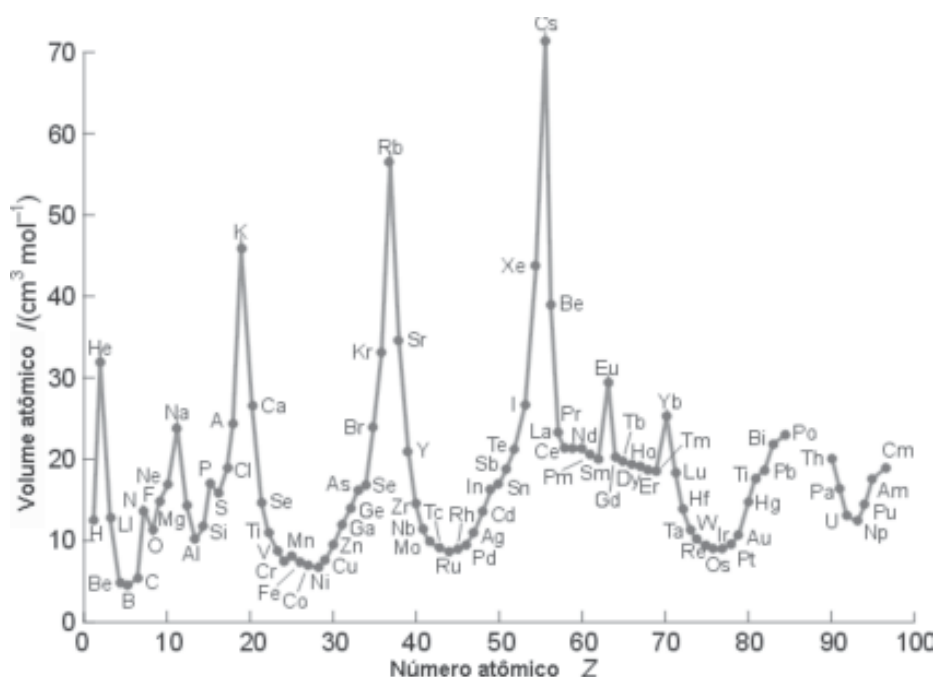



Figura 2: A periodicidade do volume molar em função do número atômico (Fonte: bibliografia 2).

PRINCÍPIO DA CONSTRUÇÃO

A estrutura eletrônica de um átomo determina suas propriedades químicas e, por isso, é necessário poder descrever sua estrutura. Para isso, escrevemos a configuração eletrônica do átomo – uma lista de todos os orbitais ocupados, com número de elétrons que cada um contém. No estado fundamental de um átomo multieletrônico, os elétrons ocupam os orbitais atômicos disponíveis, de modo a tornar a energia total do átomo a menor possível.

As configurações eletrônicas no estado fundamental de átomos multieletrônicos são determinados experimentalmente por espectroscopia. Para considerá-las, necessitamos levar em conta os efeitos de *penetração e blin-*

dagem nas energias dos orbitais (discutidos na aula anterior) e o papel do princípio de exclusão de Pauli. O princípio de construção ou **princípio de Aufbau** é um procedimento que permite a elaboração de configurações aceitáveis para o estado fundamental. Não é infalível, mas é um excelente ponto de partida para discussão. Entretanto, como veremos, ele fornece uma base teórica para o entendimento da estrutura e das implicações da tabela periódica.

Poderíamos esperar que um átomo tivesse a menor energia quando todos os seus elétrons estivessem no orbital de menor energia (o orbital 1*s*), mas exceto para o hidrogênio ($1s^1$) e o hélio ($1s^2$), isso não pode acontecer. Em 1925, o cientista austríaco Wolfgang Pauli (Fig. 3) descobriu uma regra geral e fundamental sobre os elétrons e orbitais, conhecida hoje como *princípio de exclusão de Pauli*:

- Dois elétrons, no máximo, podem ocupar um dado orbital. Quando dois elétrons ocupam um orbital, seus spins devem estar emparelhados.

Diz-se que os spins de dois elétrons estão emparelhados se têm números quânticos magnéticos de spin m_s= +1/2 e o outro m_s= -1/2 de sinais opostos. Como um orbital atômico é determinado por três números quânticos (n, l, m_l) e os dois estados de spin são especificados por um quarto número quântico, m_s, uma outra forma de expressar o princípio de Pauli é:

- Dois elétrons em um átomo não podem ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos.

O princípio de exclusão de Pauli determina que cada orbital atômico não pode ser ocupado por mais de dois elétrons.

Figura 3: O físico austríaco Wolfgang Pauli (1900 – 1958) conhecido por seu trabalho na teoria do spin do elétron (Fonte: www.wikipedia.br)

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS DO ESTADO FUNDAMENTAL

No princípio da construção, os orbitais atômicos neutros são tratados como sendo ocupados na ordem determinada em parte pelo número quântico principal e em parte pela penetração e blindagem:

Ordem de ocupação dos orbitais: 1*s* 2*s* 2*p* 3*s* 3*p* 4*s* 3*d* 4*p*.....

Cada orbital pode acomodar até dois elétrons. Então, os três orbitais da subcamada *p* podem acomodar um total de seis elétrons e os cinco orbitais da subcamada *d* podem acomodar até dez elétrons. As configurações do estado fundamental dos primeiros cinco elementos são deste modo:

H	He	Li	Be	B
$1s^1$	$1s^2$	$1s^2\ 2s^1$	$1s^2\ 2s^2$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

Esta ordem concorda com a observação experimental. Quando mais de um orbital está disponível para ser ocupado, tal como quando os orbitais 2*p* começam a ser preenchidos no B e no C, adotamos a regra de Hund, em lembrança do espectroscopista alemão Friedrich Hund:

- Quando mais dos que um orbital possui a mesma energia, elétrons ocupam orbitais separados e os spin ficam paralelos (‘! ‘!).

Este procedimento dá a configuração do átomo que corresponde à energia total mais baixa, levando em conta a atração dos elétrons pelo núcleo e a repulsão dos elétrons. A ocupação de orbitais separados (como um orbital p_x e um orbital p_y) pode ser entendida como interações repulsivas mais fracas entre os elétrons que ocupam a mesma região do espaço (os elétrons ocupam o mês orbital). O requisito de spins paralelos para elétrons que ocupam diferentes orbitais é uma conseqüência do efeito da mecânica quântica chamada de correlação de spin, a tendência de dois elétrons de spins paralelos permanecerem afastados um do outro e deste modo repelirem-se menos.

Aplicando o princípio da construção, sabemos que a configuração do estado fundamental do C é $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^{\ 1}\ 2p_y^{\ 1}$ (é arbitrário qual dos orbitais p é ocupado primeiro, porque eles são degenerados: é comum adotar a ordem alfabética p_x, p_y e p_z), ou de modo mais abreviado, $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Se reconhecermos o *caroço (ou cerne)* igual ao do gás nobre He ($1s^2$), uma notação ainda mais abreviada é [He] $2s^2\ 2p^2$, e podemos pensar que a estrutura eletrônica do átomo consiste de dois elétrons emparelhados 2*s* e dois elétrons paralelos 2*p* em torno de uma camada fechada correspondendo a um caroço de hélio. As configurações eletrônicas dos outros elementos no período são similarmente:

C: [He] $2s^2\ 2p^2$ N: [He] $2s^2\ 2p^3$ **O:** [He] $2s^2\ 2p^4$ **F:** [He] $2s^2\ 2p^5$ **Ne:** [He] $2s^2\ 2p^6$

A configuração $2s^2\ 2p^6$ do neônio é outro exemplo de camada fechada, uma camada completamente preenchida com seus elétrons. A configuração $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ é simbolizada por [Ne] quando ele apresenta-se como um caroço.

A configuração do estado fundamental do Na é obtida pela adição de um elétron a um caroço igual ao neônio, e é [Ne] $3s^1$, mostrando um único elétron de valência. Agora um seqüência similar inicia-se novamente, com os orbitais 3*s* e 3*p* que se completam no argônio, com configuração [Ne] $3s^2\ 3p^6$, simbolizado por [Ar]. Como os orbitais 3*d* possuem energia muito maior, esta configuração está efetivamente completa. Entretanto, o orbital 4*s* é o próximo a ser ocupado; assim, a configuração do K é análoga à do Na, com um único elétron externo ao caroço do gás nobre: especificamente, é [Ar] $4s^1$. O próximo elétron, para o Ca, também entra no orbital 4*s*, originando [Ar] $4s^2$, o análogo do Mg. Entretanto, observa-se que o próximo elemento, o escândio, acomoda o elétron adicionado em um orbital 3*d*, e inicia-se o bloco *d* da tabela periódica.

No bloco *d*, os orbitais dos átomos estão sendo ocupados (considerando as regras formais do princípio do preenchimento ou construção). Entretanto, os níveis de energia nas Figuras 4 e 5 são para os orbitais atômicos individuais e não levam em consideração as repulsões intereletrônicas. Para a maioria do bloco *d*, a determinação espectroscópica do estado fundamental mostra que é vantajoso ocupar orbitais de maior energia (os orbitais 4*s*). A explicação é que a ocupação dos orbitais de maior energia pode resultar numa redução das repulsões entre elétrons, que aconteceria se os orbitais 3*d* de menor energia fossem ocupados. É essencial considerar todas as contribuições para a energia de uma configuração, não somente a energia do orbital daquele elétron. Dados espectroscópicos mostram que as configurações do estado fundamental dos átomos do bloco *d* são da forma $3d^n\ 4s^2$, onde o orbital 4s está totalmente ocupado, apesar de os orbitais 3*d* terem menor energia.

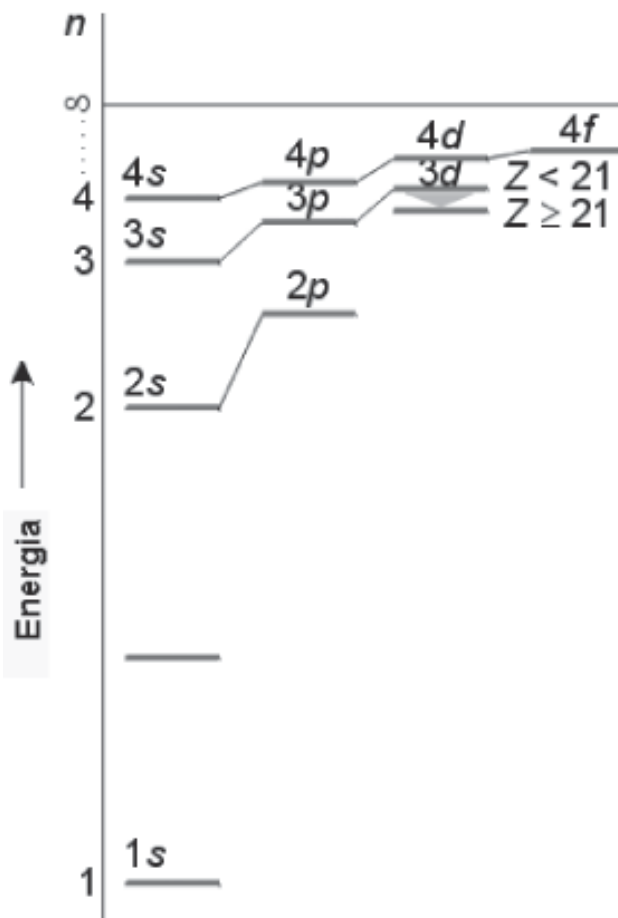



Figura 4: Diagrama esquemático dos níveis de energia de átomos multieletrônicos. Este é o diagrama que justifica o princípio da construção, sendo permitido até dois elétrons ocuparem cada orbital (Fonte: bibliografia 2).

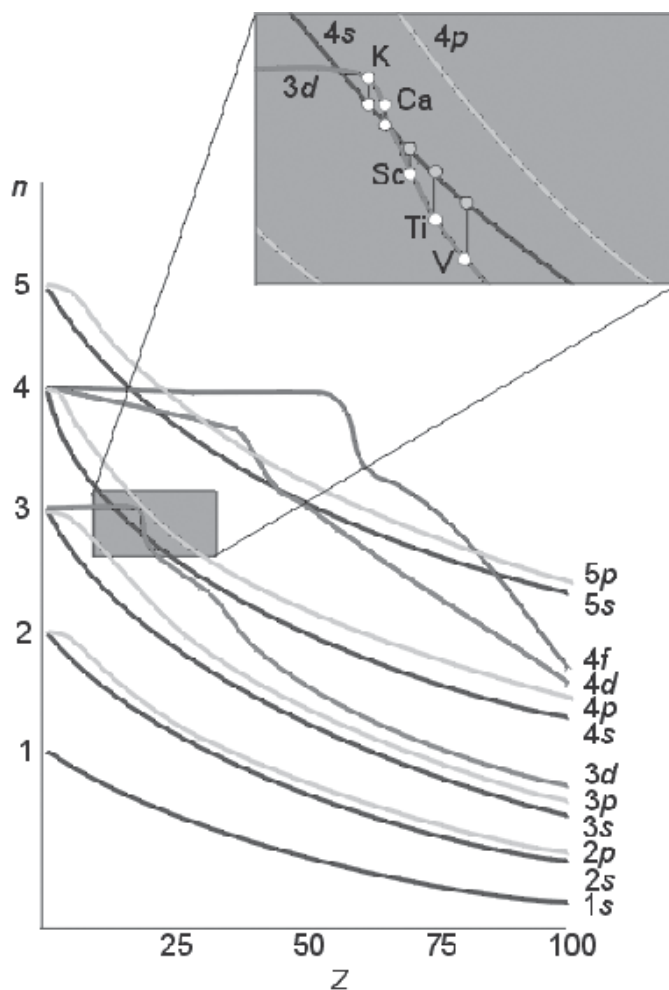



Figura **5**: Uma representação mais detalhada dos níveis de energia de átomos multieletrônicos na tabela periódica. A inserção mostra uma vista ampliada próximo a Z= 20, onde os elementos 3*d* iniciam (Fonte: bibliografia 2).

Uma característica adicional é que, em alguns casos, uma energia total menor pode ser obtida formando uma subcamada *d* preenchida ou semipreenchida, mesmo que pra isto ocorra o movimento de um elétron *s* para a subcamada *d*. Deste modo, próximo ao centro do bloco *d*, a configuração do estado fundamental é semelhante a d^5s^1 e não $d^4\ s^2$ (por exemplo o Cr). À direita do bloco d, a configuração assemelha-se mais a $d^{10}\ s^1$ do que a $d^9\ s^2$ (como para o Cu). Um efeito similar ocorre para a subcamada *f* à medida que atinge a configuração f^7 ou f^{14}, com uma redução de energia total. Por exemplo, a configuração eletrônica do estado fundamental do Gd é [Xe] $4f^7\ 5d^1\ 6s^2$ e não [Xe] $4f^6\ 5d^2\ 6s^2$.

A ESTRUTURA ELETRÔNICA E A TABELA PERIÓDICA

A tabela periódica foi construída empiricamente, através do relacionamento de dados experimentais, muito antes que fossem conhecidas as estruturas dos átomos. Entretanto, para entender a organização da tabela periódica, é necessário levar em conta as configurações eletrônicas dos elementos. A forma moderna da tabela periódica reflete a estrutura eletrônica fundamental dos elementos.

A tabela é dividida em blocos *s*, *p*, *d* e *f* (Fig. 1), nomes das últimas subcamadas ocupadas, de acordo com o princípio da construção. Cada período da tabela corresponde ao ato de completar as subcamadas *s* e *p* de uma da camada. O número do período é o valor do número quântico principal *n* da camada que está sendo ocupada nos grupos principais da tabela.

Os números dos grupos estão relacionados ao número de elétrons na camada de valência, a camada mais externa do átomo. Entretanto a relação precisa depende do número do grupo e do sistema de numeração adotado. O sistema de numeração dos grupos de 1 – 18 é o recomendado pela IUPAC.

Para o propósito desta expressão, a "camada de valência" de um elemento do bloco *d* consiste dos orbitais *ns* e (*n*-1)*d*; assim, um átomo de escândio tem três elétrons de valência sendo $4s^2$ $3d^1$. No sistema numérico romano, o número do grupo é igual ao número de elétrons de valência *s* e *p* para os blocos *s* e *p*. Assim, o selênio pertence ao grupo VI; consequentemente, ele tem seis elétrons de valência (*s* e *p*).

PROPRIEDADES PERIÓDICAS

Antes de continuarmos, vamos fazer uma parada para explicarmos melhor o conceito de Carga Nuclear Efetiva (Z_{ef}), que muito nos ajudará na compreensão da estrutura atômica e no entendimento das propriedades periódicas dos átomos.

CARGA NUCLEAR EFETIVA (Z_{EF}) E AS REGRAS DE SLATER

Os conceitos de fator de blindagem e carga nuclear efetiva são geralmente evocados para explicar a estrutura eletrônica dos átomos e as propriedades periódicas. As regras de Slater e, mais recentemente, a idéia de

percentagem de blindagem, têm sido usadas de forma semi-quantitativa para estimar o fator de blindagem e relacioná-lo com as propriedades periódicas. Dados experimentais como sucessivos potenciais de ionização e os dados de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) permitem avanços no entendimento do fator de blindagem. Estes conceitos surgem ao se utilizar a solução exata da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio para descrever os átomos polieletrônicos.

De acordo com Slater (1951), em seu artigo intitulado "Uma simplificação do método de Hartree-Fock", esse método pode ser visto como um modelo no qual o elétron se movimenta em um campo médio repulsivo devido aos outros elétrons. Ou seja, na teoria de Hartree-Fock, o elétron não sente a repulsão dos outros elétrons de forma explícita, mas sim como uma nuvem de elétrons blindando parte da carga nuclear. Dessa forma, o elétron sente uma carga nuclear efetiva resultante da blindagem parcial da carga nuclear pelo campo médio repulsivo devido aos outros elétrons.

Qual o valor de Z_{ef} para o caso do lítio? Vocês poderiam supor (com os conhecimentos de Fundamentos de Química) que se trataria apenas de uma conta simples:

$\mathbf{Z_{ef} = Z - S}$, onde Z é número atômico e S é fator de blindagem

$Z_{ef} = 3 - 2 = +1$

isto é, os elétrons 1*s* estariam blindando completamente a carga nuclear. No entanto, esse valor experimental é aproximadamente igual a +1,30, mostrando que os elétrons 1s não são eficientes na blindagem. A compreensão desse fato é a base para se explicar a periodicidade ao longo da Tabela Periódica e as anomalias observadas para alguns grupos.

A dificuldade de compreender esse fato aparece no modelo de átomo que normalmente os alunos tendem a fixar - o modelo de cebola. Nesse modelo, os elétrons que estão em orbitais de número quântico maior estariam na região do espaço mais externo. Conseqüentemente, esperaríamos que os elétrons mais internos contribuíssem com um fator de 100% para a blindagem. Porém, no átomo quântico, isto não se verifica: os elétrons dos orbitais de maior número quântico principal apresentam maior probabilidade de serem encontrados na região mais externa. Mas há uma probabilidade, ainda que pequena, desses elétrons serem encontrados em regiões mais internas do que elétrons de número quântico menor (Figura 6). Esse conceito de probabilidade advém da natureza ondulatória dos elétrons. A análise da função radial da equação de Schrödinger para os átomos é normalmente a forma encontrada para explicar o porquê dos elétrons das camadas internas não serem efetivos na blindagem dos elétrons da camada de valência. Vamos apresentar alguns argumentos baseados em dados experimentais para ajudar a compreender a natureza da estrutura eletrônica dos átomos, as funções de onda e suas conseqüências para o fator de blindagem. E depois poderemos estudar as propriedades periódicas em função da carga nuclear efetiva, Z_{ef}.

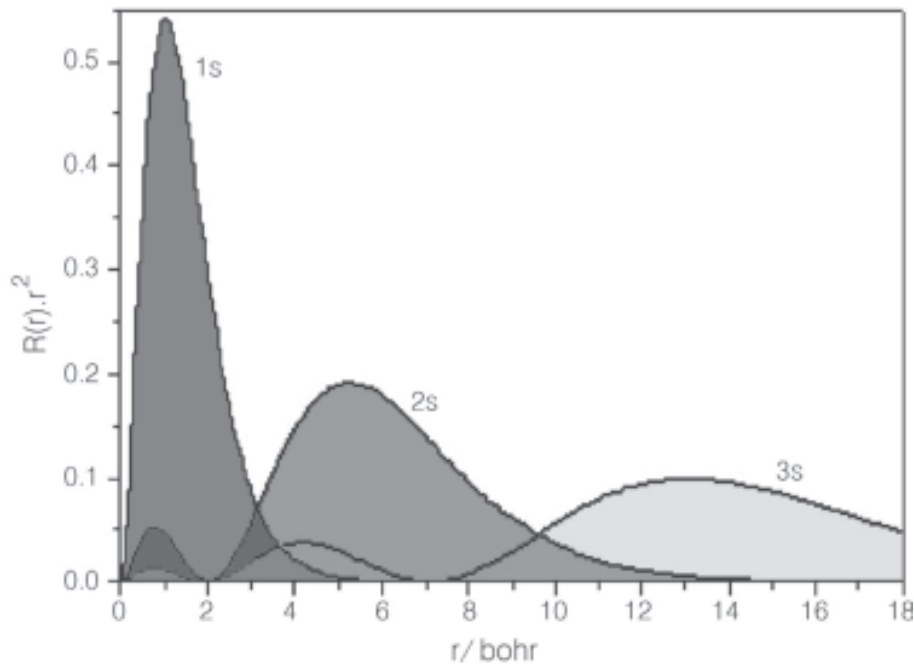



Figura 6: Densidade de probabilidade radial dos orbitais atômicos, 1*s*, 2*s* e 3*s* (Fonte: Química nova na escola, vol. 12, 2003).

CÁCULOS DAS CONSTANTES DE BLINDAGEM (S)

Slater (1930) publicou um conjunto de regras para estimar as constantes de blindagem (S) e, conseqüentemente, a carga nuclear efetiva dos átomos. Ele as aplicou com sucesso para estimar o tamanho dos átomos e íons, os níveis de energia e a suscetibilidade magnética. Essas regras foram resumidas por Huheey (1983) e estão descritas abaixo:

1. Escreva a configuração eletrônica dos elementos na seguinte ordem e grupos: (1*s*) (2*s*, 2*p*) (3*s*, 3*p*) (3*d*) (4*s*, 4*p*) (4*d*) (4*f*) (5*s*, 5*p*) etc.
2. Elétrons em qualquer grupo à direita do grupo (*ns, np*) não contribuem para a constante de blindagem.
3. Todos os outros elétrons no grupo (*ns, np*) blindam o elétron de valência de 0,35 cada.
4. Todos os elétrons na camada (*n* - 1) contribuem com 0,85 cada.
5. Todos os elétrons (*n* - 2) ou em camadas mais baixas blindam completamente, ou seja, contribuem com 1 para o fator de blindagem.

Quando o elétron que está sendo blindado pertence a um grupo (*nd*) ou (*nf*), as regras 2 e 3 são as mesmas, mas as regras 4 e 5 tornam-se:

6. Todos os elétrons nos grupos à esquerda do grupo (*nd*) ou (*nf*) contribuem com 1,0 para o fator de blindagem. A carga nuclear efetiva é estimada a partir da equação:

$Z_{ef} = Z - S$

onde S é o fator de blindagem determinada pelas regras de Slater e Z é o número atômico.

Geralmente, as regras de Slater são muito úteis para correlacionar a carga nuclear efetiva com propriedades tais como raio atômico e eletronegatividade ao longo dos períodos da Tabela Periódica. No entanto, as regras de Slater falham nas tendências ao longo dos grupos, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1: Carga nuclear efetiva de Slater para 2º período e grupo 1 da tabela periódica.

2º período	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z_{ef}	1,30	1,95	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20	5,85
Grupo 1	H	Li	Na	K	Rb	Cs	-	-
Z_{ef}	1,0	1,3	2,2	2,2	2,2	2,2	-	-

A variação da carga nuclear efetiva na tabela periódica tem papel importante na explicação das tendências da periodicidade. A Figura 7 mostra a variação da carga nuclear efetiva nos três primeiros períodos. Ela cresce da esquerda para direita em cada período e cai rapidamente de um período para outro.

	H	**2**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**He**
Z								**2**
1s	*1.00*							*1.69*
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
1s	*2,69*	*3,68*	*4,68*	*5,67*	*6,66*	*7,66*	*8,65*	*9,64*
2s	*1,28*	*1,91*	*2,58*	*3,22*	*3,85*	*4,49*	*5,13*	*5,77*
2p			*2.42*	*3.14*	*3.83*	*4.45*	*5.10*	*5.77*
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z	11	12	13	*14*	15	16	17	18
1s	*10,63*	*11,61*	*12,59*	*13,57*	*14,58*	*15,54*	*16,52*	*17,51*
2s	*6,57*	*7,39*	*8,21*	*9,02*	*9,82*	*10,63*	*11,43*	*12,23*
2p	*6,80*	*7,83*	*8,96*	*9,94*	*10,96*	*11,98*	*12,99*	*14,01*
3s	*2,51*	*3,31*	*4,12*	*4,90*	*5,64*	*6,37*	*7,07*	*7,76*
3p			*4,07*	*4,28*	*4,89*	*5,48*	*6,12*	*6,76*
	K	Ca					Br	
Z	19	20					35	
4s	*3,49*	*4,40*					*9,03*(4p)	
	Rb	Sr						
Z	37	87,62						
5s	*4,40*	*12,9*						

Figura 7: Variação da carga nuclear efetiva com o número atômico.

ATIVIDADES

Aponte uma razão para o aumento de Z_{ef} ser menor para um elétron 2*p* entre o N e O do entre C e N, dado que as configurações dos três átomos são C: [He] $2s^2\ 2p^2$, N: [He] $2s^2\ 2p^3$ e O: [He] $2s^2\ 2p^4$.
Resolução: Seguido do C ao N, o elétron adicional ocupa um orbital vazio 2*p*. Seguindo do N ao O, o elétron adicional deve ocupar um orbital 2*p* que já está ocupado por um elétron. Deste modo, o elétron experimenta uma repulsão mais forte e o aumento na carga nuclear e mais completamente cancelada do que entre C e N.

PROPRIEDADE PERIÓDICAS ATÔMICAS

Certas propriedades características dos átomos, particularmente seus tamanhos e as energias associadas com a remoção e adição de elétrons, mostram variações periódicas com o número atômico. Estas propriedades atômicas são de importância considerável e justificam as propriedades químicas dos elementos. O conhecimento dessas variações permite aos químicos organizar as observações e predizer o comportamento químico e estrutural, sem recorrer a dados tabelados para cada elemento.

RAIO ATÔMICO E IÔNICO

As nuvens de elétrons não têm fronteiras bem definidas; e segundo a teoria quântica do átomo não resulta em valores precisos de raios atômicos e iônicos porque a grandes distâncias a função de onda dos elétrons diminui exponencialmente com o aumento da distância do núcleo.

O raio atômico de um elemento é definido como sendo a metade da distância experimental determinada entre os núcleos dos átomos vizinhos (Fig. 8). Se um elemento é um metal, o raio atômico é a metade da distância entre os núcleos vizinhos do metal sólido em uma amostra. O raio covalente de um elemento não-metálico é similarmente definido como a metade da separação de átomos vizinhos de um mesmo elemento em uma molécula. O raio iônico de um elemento está relacionado à distância entre os núcleos de cátion e ânions que estão vizinhos.

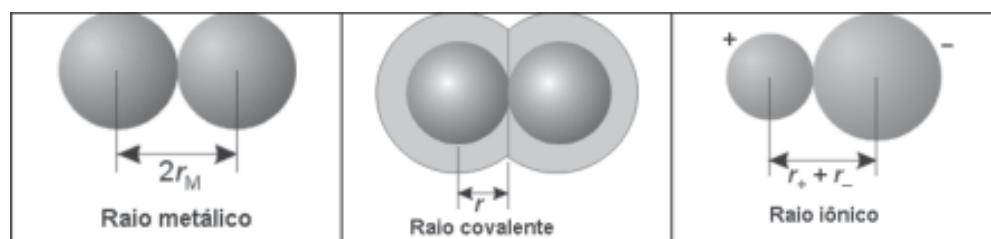



Figura 8: Raio metálico, raio covalente e raio iônico (Fonte: bibliografia 2).

A Figura 9 mostra a variação do raio atômico com o número atômico mostram que os *raios atômicos aumentam à medida que se desce em um grupo, e dentro dos blocos s e p eles decrescem da esquerda para direita, ao longo do período*. Estas tendências são prontamente interpretadas em termos de carga nuclear efetiva. Quando descemos em um grupo, os elétrons de valência encontram em orbitais de número quântico principal cada vez maior e deste modo o raio médio é maior. Ao longo de um período, os elétrons de valência encontram em orbitais da mesma camada; entretanto, o aumento na carga nuclear efetiva ao longo do período age nos elétrons e resulta em átomos progressivamente mais compactos.

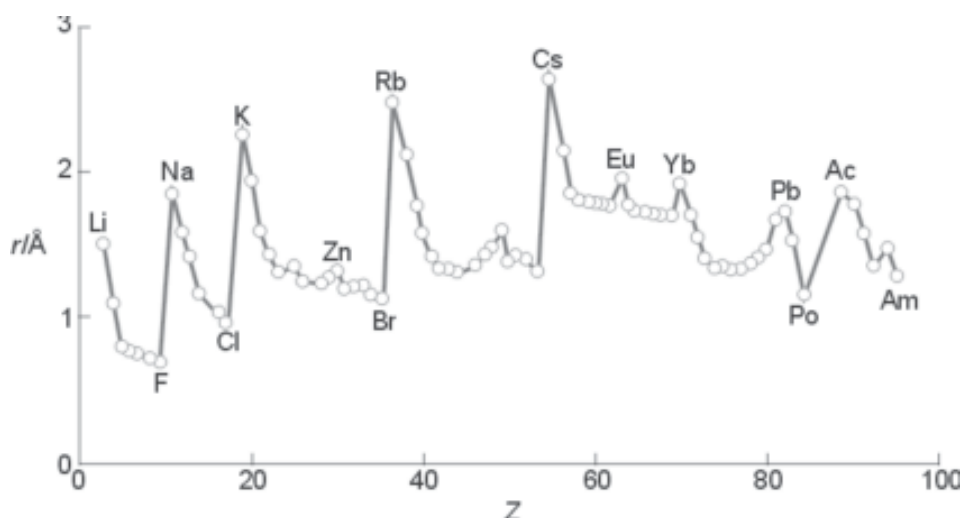



Figura 9: Variação do raio atômico ao longo da tabela periódica. Observe uma contração dos raios após os lantanídeos no período 6 (Fonte: bibliografia 2).

CONTRAÇÃO LANTANÍDICA

O período 6 mostra uma interessante e importante modificação nestas tendências gerais, os raios metálicos dos elementos da terceira linha do bloco *d* são muito similares àqueles da segunda linha, e não são significativamente maiores como esperávamos devido ao fato de possuírem números atômicos consideravelmente maiores. Por exemplo, o raio do molibdênio (Z= 42) e do tungstênio (Z= 74) são 1,40 A^{o} e 1,41 A^{o}, respectivamente (Tabela 2). A redução do raio está abaixo do esperado com base em uma simples extrapolação da tendência observada ao se descer em um grupo, conhecido como contração lantanídica.

Os elementos do período 6 do bloco *d* são precedidos pelos elementos da primeira série do bloco *f*, os lantanídeos, onde os orbitais 4*f* estão sendo ocupados. Estes orbitais possuem uma pequena capacidade de blindagem. As repulsões entre os elétrons que estão sendo adicionados ao longo do bloco *f* não compensam o aumento na carga nuclear, deste modo, Z_{ef} aumenta da esquerda para direita ao longo do perío-

do. O efeito dominante de Z_{ef} atrai todos os elétrons e, desta forma, resulta num átomo mais compacto.

Outra constatação importante é que todos os *ânions são maiores do que os átomos que os originaram e todos os cátions são menores*, em alguns casos de forma muito significativa (Fig. 10). O aumento do raio de um átomo para a formação do ânion correspondente é o resultado da maior repulsão elétron-elétron que ocorre no ânion quando comparado ao átomo neutro. O menor raio do cátion comparado com o átomo que o originou é uma conseqüência não somente da redução na repulsão elétron-elétron, devido à perda de elétrons, mas também pelo fato de que a formação de cátion resulta na perda de elétrons de valência. Essa perda deixa o átomo com apenas o seu caroço muito mais compacto.

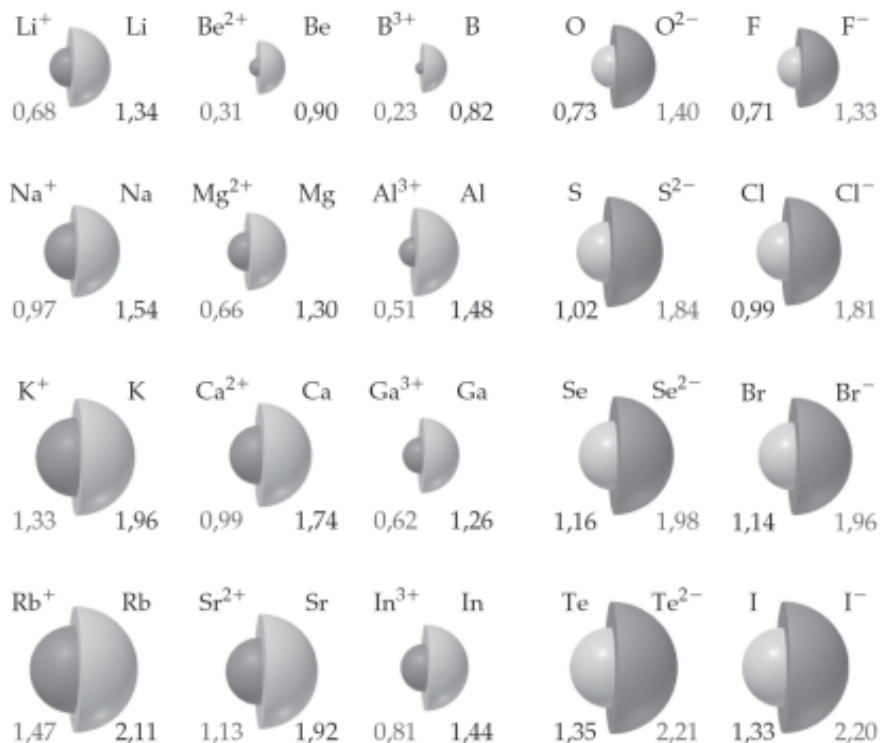
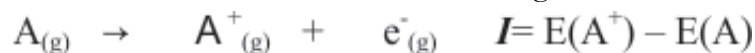



Figura 10: Comparações dos raios em Å, de átomos neutros e íons para vários dos grupos de elementos do grupo principal (Fonte: bibliografia 7).

ENERGIA DE IONIZAÇÃO (*I*)

A facilidade com que um elétron pode ser removido de um átomo é medida pela sua energia de ionização (*I*), a energia mínima necessária para remover um elétron de um átomo na fase gasosa:

$$A_{(g)} \rightarrow A^{+}_{(g)} + e^{-}_{(g)} \qquad I = E(A^{+}) - E(A)$$

A primeira energia de ionização, I_1, é a energia de ionização do elétron ligado menos firmemente ao átomo neutro; a segunda energia

de ionização, I_2, é a energia de ionização do cátion resultante, e assim por diante.

A energia de ionização é expressa em elétron-volts (eV), onde 1 eV é a energia adquirida por um elétron quando é submetido a uma diferença de potencial de 1 V. Esta energia é igual a *e* x 1 V; assim é fácil de deduzir que 1 eV é equivalente a 96,485 $kJ.mol^{-1}$.

Pode-se ver um padrão dentado como o encontrado para os raios atômicos (Fig. 11). Com poucas exceções, a primeira energia de ionização cresce da esquerda para direita no período e cai para valores mais baixos no início do período seguinte. Os menores valores ocorrem na parte inferior à esquerda da tabela periódica (próximo ao césio) e o mais alto na parte superior à direita (próximo ao hélio). Elementos com baixa energia de ionização devem formar cátions facilmente e devem conduzir eletricidade no estado sólido. Elementos com energias de ionização altas não devem formar cátions facilmente ou conduzir eletricidade.

As energias de ionização decrescem com o aumento de *n* em um grupo porque, nos períodos sucessivos, o elétron mais externo ocupa uma camada afastada do núcleo e, portanto, a ligação com o núcleo é mais fraca. Entretanto, a carga nuclear efetiva (Z_{ef}) cresce da esquerda para direita em um período. Como resultado, em cada período as energias de ionização geralmente crescem porque o elétron mais externo está mais preso. Pequenos desvios dessas tendências podem usualmente ser atribuídos às repulsões entre os elétrons, particularmente os que ocupam o mesmo orbital.

Outro padrão, nas energias de ionização dos elementos, de importância considerável em química inorgânica é que *ionizações sucessivas de uma espécie requerem energias maiores* (Tabela 2). Assim, a segunda energia de ionização de um elemento é maior do que sua primeira, e a sua terceira energia é ainda maior; a ordem esperada de energias de ionizações é $I_1 < I_2 < I_3 ......< I_¥$, porém muitas vezes não é uma tendência simples.

Tabela 2: Valores das energias de ionização sucessivas, *I*, para os elementos do sódio até o argônio (KJ/mol)

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	496	4.560			elétrons dos níveis mais internos		
Mg	738	1.450	7.730				
Al	578	1.820	2.750	11.600			
Si	786	1.580	3.230	4.360	16.100		
P	1.012	1.900	2.910	4.960	6.270	22.200	
S	1.000	2.250	3.360	4.560	7.010	8.500	27.100
Cl	1.251	2.300	3.820	5.160	6.540	9.460	11.000
Ar	1.521	2.670	3.930	5.770	7.240	8.780	12.000

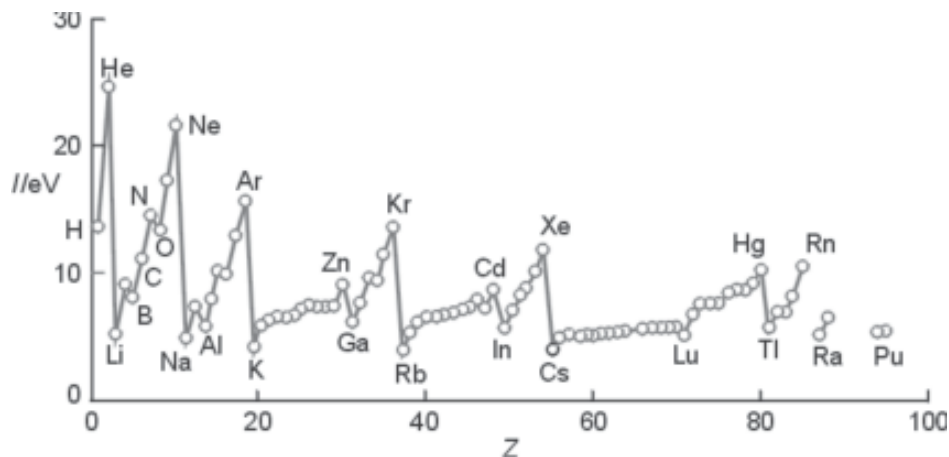
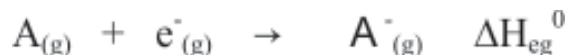



Figura 11: Variação da primeira energia de ionização ao longo da tabela periódica (Fonte: bibliografia 2).

AFINIDADE ELETRÔNICA

A variação de entalpia pela adição de um elétron (DH_{eg}^{0}), é a variação da entalpia padrão por mol de átomos quando um átomo na fase gasosa ganha um elétron:

$$A_{(g)} + e^{-}_{(g)} \rightarrow A^{-}_{(g)} \quad \Delta H_{eg}^{0}$$

O ganho de elétron pode ser exotérmico ou endotérmico. Embora o termo apropriado termodinamicamente seja a entalpia por ganho de elétron, muito da química inorgânica é discutido em termos de uma propriedade próxima relacionada, a afinidade eletrônica (E_a), de um elemento (Tab. 3), que é a diferença de energia:

$$E_a = E(A) - E(A^-)$$

Onde E(A) é a energia do átomo A na fase gasosa e $E(A^-)$ a energia do ânion na fase gasosa. Por exemplo, a afinidade do cloro é a energia liberada no processo:

$$Cl_{(g)} + e^{-}_{(g)} \rightarrow Cl^{-}_{(g)} \quad E_a = 349 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Existe uma tendência claramente visível, onde as *afinidades eletrônicas são maiores na parte direita superior da tabela periódica*. Nesses átomos, o elétron adicionado ocupa um orbital *p* próximo do núcleo, com carga nuclear efetiva elevada, e sofre forte atração. Em resumo, um elemento possui uma alta afinidade eletrônica se o elétron adicional pode entrar numa camada onde ele experimenta uma carga nuclear efetiva forte. Desse modo, para os elementos próximos ao flúor (especialmente oxigênio, nitrogênio, e cloro), podemos esperar afinidades eletrônicas mais elevadas.

A segunda variação de entalpia pela adição e um elétron, a mudança de entalpia para a fixação do segundo elétron a um átomo inicialmente neutro, é sem dúvida negativa, porque a repulsão eletrônica excede a atração nuclear. Os gases nobres têm tem afinidades eletrônicas negativas

porque qualquer elétron adicionado deve ocupar um orbital exterior de uma camada completa e distante do núcleo: esse processo requer energia, e portanto, a "energia liberada" é negativa.

Tabela 3: Afinidades eletrônicas.

H							He
0,754							-0,5
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0,618	≤0	0,277	1,263	-0,007	1,461 -8,75	3,399	-1,2
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,548	≤0	0,441	1,385	0,747	2,077 -5,51	3,617	-1,0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,502	+0,02	0,30	1,2	0,81	2,021	3,365	-1,0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,486	+0,05	0,3	1,2	1,07	1,971	3,059	-0,8

ELETRONEGATIVIDADE

A eletronegatividade, representado por c (chi), de um elemento é o *poder de um átomo de um elemento de atrair elétrons quando faz parte de um composto*. Se um átomo tem uma tendência forte para adquirir elétrons, diz-se que é altamente eletronegativo (como nos elementos próximos ao flúor). Se ele tem a tendência de perder elétrons (como os metais alcalinos – grupo 1), diz-se que é eletropositivo.

Existem várias definições para eletronegatividade e sua interpretação correta ainda é motivo de debate. Segundo Linus Pauling (Fig. 12), a eletronegatividade (c_p)se baseia na energia de formação de ligações. Uma definição mais abrangente, baseada nas propriedades dos átomos, foi proposta por Robert Mulliken. Ele observou que, se um átomo possui uma energia de ionização alta (*I*), e uma afinidade eletrônica alta (E_a), então ele terá maior capacidade de adquirir elétrons do que perder elétrons quando fizer parte de um composto e, deste modo, será classificado como altamente eletronegativo. Ao contrário, se sua energia de ionização e sua afinidade eletrônica forem baixas, então o átomo tenderá a perder elétrons e deste modo será classifica como eletropositivo. Estas observações motivaram a definição da eletronegatividade de Mulliken (c_M), como o valor médio da energia de ionização e da afinidade eletrônica do elemento:

$$\chi_M = \frac{1}{2} (I + E_a)$$

Se ambos, *I* e E_a, são altos, então a eletronegatividade é alta; se ambos são baixos, então a eletronegatividade é baixa.

Várias outras definições sobre eletronegatividade foram propostas, porém para nossos estudos as definições de Pauling e Mulliken são suficientes para o entendimento de vocês. A eletronegatividade tem numerosas aplicações e será usada como argumento durante as aulas posteriores, como na descrição de energias de ligação, nas predições de polaridade de ligações e moléculas e na racionalização dos tipos de reações que as substâncias sofrem.

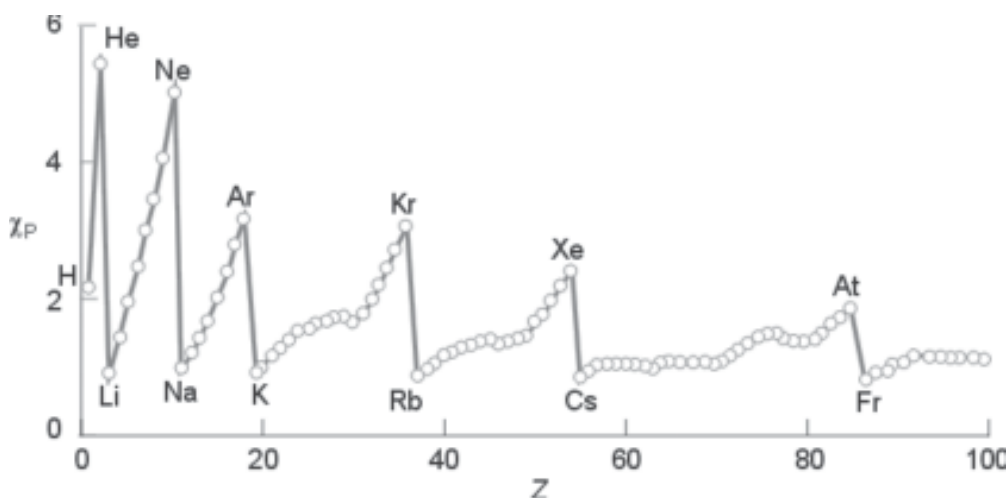



Figura 12: Variação de eletronegatividade de Pauling ao longo da tabela periódica (Fonte: bibliografia 2).

CONCLUSÃO

A divisão da tabela periódica em blocos *s*, *p*, *d* e *f* reflete a identidade dos últimos orbitais que são ocupados no processo de preenchimento. O número do período é o número quântico principal da camada de valência. O número do grupo está relacionado ao número dos elétrons da camada de valência. Certas propriedades características dos átomos, particularmente seus tamanhos e as energias associadas com a remoção e adição de elétrons, mostram variações periódicas com o número atômico. Estas propriedades atômicas são de importância considerável e justificam as propriedades químicas dos elementos. O conhecimento dessas variações permite aos químicos organizar as observações e predizer o comportamento químico e estrutural, sem recorrer a dados tabelados para cada elemento.

RESUMO

Os elementos da tabela periódica seguem o *princípio da construção ou princípio de Aufbau*, que é um procedimento que permite a elaboração de configurações aceitáveis para o estado fundamental. Para um dado valor de *n*, a ocupação dos orbitais atômicos segue a ordem *ns*, *np*, (*n*-1)*d*, (*n*-2)*f*. Orbitais degenerados são ocupados individualmente antes de serem ocupados duplamente. Certas modificações da ordem de ocupação ocorrem para os orbitais *d* e *f*, que possuem algumas exceções.

As propriedades dos átomos podem ser relacionadas e mostram variações periódicas com o número atômico. O *raio atômico* aumenta para baixo em um grupo, e dentro dos blocos *s* e *p*, decresce da esquerda para direita ao longo do período. A contração dos lantanídeos causam um decréscimo no raio atômico para os elementos seguintes aos do bloco *f*. As *energias de ionizações* variam sistematicamente ao longo do período da tabela periódica, sendo menor no canto inferior esquerdo e maior próximo ao canto superior direito. As *afinidades eletrônicas* são maiores para elementos próximos ao flúor na tabela periódica. A *eletronegatividade* de um elemento é o poder do átomo de um elemento de atrair elétrons quando faz parte de um composto.

ATIVIDADES

1. Dê as configurações eletrônicas do estado fundamental do átomo de Ti e do íon Ti^{3+}. Dado: Ti (Z= 22).
Resolução: Para o átomo, adicionamos 22 elétrons na ordem especificada na aula, tendo cada orbital um máximo de dois elétrons. Isto resulta na configuração. Ti: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$, ou [Ar] $4s^2\ 3d^2$, com os dois elétrons 3*d* em orbitais com spins paralelos. Entretanto, devido ao fato dos orbitais 3*d* encontrarem-se abaixo dos orbitais 4s ao passarmos pelo Ca, torna-se apropriado inverter a ordem na qual eles estão escritos. A configuração é então indicada como [Ar] $3d^2\ 4s^2$. A configuração do cátion é obtida formalmente removendo primeiros os elétrons da camada de valência e então tantos elétrons *d* quantos forem necessários. Devemos remover três elétrons no total, dois elétrons *s* e um elétron *d*. A configuração do Ti^{3+} é deste modo [Ar] $3d^1$.

2. Justifique o decréscimo na primeira energia de ionização entre o fósforo e o enxofre.
Resolução: As configurações do estado fundamental dos dois átomos são:

P: [Ne] $3s^2\ 3p_x^1\ 3p_y^1\ 3p_z^1$ S: [Ne] $3s^2\ 3p_x^2\ 3p_y^1\ 3p_z^1$

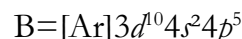
Como no caso análogo do N e do O, na configuração do estado fundamental do S, dois elétrons estão presentes em um dos orbitais 3*p*. Eles estão tão próximos que se repelem fortemente, e este aumento na repulsão compensa o efeito da carga nuclear efetiva maior do S comparada à do P. Semelhante à diferença entre N e O, a subcamada semipreenchida do S^+ também contribui para o abaixamento da energia do íon e assim para a energia de ionização menor.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Explique o maior aumento na carga nuclear efetiva (Z_{ef}) para um elétron 2*p* quando se vai do B ao C quando comparado com um elétron 2*s* quando se vai do Li ao Be.
2. Justifique o decréscimo na primeira energia de ionização entre o flúor e o cloro.
3. Explique o grande decréscimo de afinidade eletrônica entre o flúor e o neônio.
4. Arranje os seguintes elementos em ordem crescente de tamanho: Al, B, C, K e Na.
5. Qual dos grupos de elementos abaixo está arranjado de maneira correta em ordem crescente de energia de ionização?

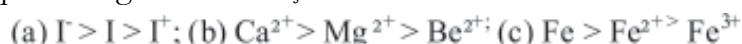
a) C < Si < Li < Ne b) Ne < Si < C < Li
c) Li < Si < C < Ne d) Ne < C < Si < Li

6. Responda às seguintes perguntas sobre os elementos com as configurações de elétrons mostradas aqui:

$A=[Ar]4s^2$ $B=[Ar]3d^{10}4s^24p^5$

a) O elemento A é um metal, metalóide ou um não-metal?
b) O elemento B é um metal, metalóide ou um não-metal?
c) Qual dos elementos você espera ter uma maior energia de ionização?
d) Qual dos elementos possui um raio atômico menor? Explique utilizando os conceitos de Z*ef*.

7. (a) Por que os cátions monoatômicos são menores que seus átomos neutros correspondentes?
(b) Por que os ânions monoatômicos são maiores que seus átomos neutros correspondentes?
(c) Por que o tamanho dos íons aumenta ao descermos uma coluna da tabela periódica?

8. Explique as seguintes variações nos raios atômicos ou iônicos:

(a) $I^- > I > I^+$; (b) $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$; (c) $Fe > Fe^{2+} > Fe^{3+}$

PRÓXIMA AULA

Química dos elementos e compostos dos Grupos 1/I e 2/II.

REFERÊNCIAS

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4 ed. São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2 ed. Oxford, Oxford University Press. 1994.
BARROS, H.L.C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. Editora Edgard Blücher, 1997.
ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Editora Bookman, 2006.
BROWN, T. L. el al. **Química, a ciência central**. 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.